Untersuchungen
über
Ogier's Schwefeloxychlorid
und
Einwirkung
von
Schwefeloxytetrachlorid
auf
Benzol und Homologe.

Inaugural-Dissertation
der
Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
von

Rudolph Joh. Knoll
aus Wien.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1894.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Vorstehende Abhandlungen wurden auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Michaelis im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer für das grosse Interesse, welches derselbe stets meinen Arbeiten entgegenbrachte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0067

Untersuchungen über ein Schwefeloxychlorid von Ogier.

Chlor und Schwefel verbinden sich in drei Verhältnissen: zu dem einfach-, zweifach- und vierfach-Chlor-Schwefel. Von diesen ist nur der erste unzersetzt destillirbar, während die beiden letzteren beim Erhitzen unter Chlorabgabe in den ersteren übergehen und deshalb früher in die grosse Klasse der Verbindungen nach unbestimmten Verhältnissen gezählt wurden, eine Klasse, aus welcher indessen durch genaueres Studium vielfach wohlcharakterisirte Körper hervorgegangen sind. Die Unterscheidung zwischen Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen, d. h. chemischen Verbindungen und Verbindungen nach unbestimmten Verhältnissen bietet im Allgemeinen keine Schwierigkeit, ist jedoch manchmal bei leicht zersetzlichen Verbindungen schwierig.

Es ist zunächst nothwendig, zu entscheiden, inwiefern sich Verbindungen nach unbestimmten Verhältnissen von chemischen Verbindungen unterscheiden. So bezeichnet Michaelis*) eine chemische Verbindung nach bestimmten Verhältnissen als eine solche, welche nur gleichartige, jene nach unbestimmten Verhältnissen, welche ungleichartige Moleküle enthält. Für den ex-

*) Ann. 170.

perimentellen Nachweis zweckmässig bezeichnet Kopp*) eine chemische Verbindung als solche, welche sofort in Ungleichartiges zerfällt, wenn man einen Theil des einen Bestandtheils der Verbindung hinwegnimmt. Diese Definition ist für sich dissociirende Verbindungen, wie es zweifach- und vierfach-Chlorschwefel ist, nicht ausreichend. Für diesen Fall kann man eine andere Unterscheidungsmethode anwenden, die sich darauf gründet, dass eine leicht zersetzliche Verbindung auch dann als chemische Verbindung bezeichnet wird, wenn aus ihr durch einfache Umsetzung ein bestimmtes chemisches Individuum hervorgeht. Auf diese Definition gestützt, kann man auch die beiden zuletzt genannten Verbindungen von Chlor und Schwefel als chemische Individuen betrachten.

Die Oxychloride des Schwefels sind im Allgemeinen beständige, sehr reaktionsfähige Körper, deren Natur als chemische Individuen keinem Zweifel unterliegt. In neuerer Zeit ist jedoch von Ogier**) ein Oxychlorid dargestellt worden, von welchem Michaelis***) bezweifelt, dass dieser Körper eine chemische Verbindung darstellt.

In dem ersten Theil vorliegender Arbeit wurde mir die Aufgabe gestellt, dieses Chlorid zu untersuchen und die obige Frage zu entscheiden. Den zweiten Theil der Arbeit bildet die Einwirkung eines zweiten Oxychlorids, des von Michaelis dargestellten Schwefeloxytetrachlorids, auf Benzol und Homologe desselben.

---

*) Lehrb. d. phys. u. theor. Chemie.
**) Ogier, Compt. rend. 94, 446; Bull. soc. chim. (2) 37, 293.
***) Lehrb. der anorg. Chem. 4, 1474.

Zum Verständniss vorliegender Arbeit scheint es mir zweckmässig, die Chloride des Schwefels und die Sauerstoffverbindungen dieser in Kürze zu beschreiben und deren Verhalten anzugeben.

Die erste, als chemisches Individuum erkannte Verbindung des Chlors mit Schwefel war der Einfach-Chlorschwefel, gewöhnlich kurzweg Chlorschwefel (S_2Cl_2) genannt. Man gewinnt denselben leicht durch Erhitzen von Schwefel in einer Retorte, in welche trockenes Chlorgas hinübergeleitet wird. Beide Elemente verbinden sich unter Schmelzen des Schwefels, und das Produkt destillirt in die abgekühlte Vorlage über. Es bildet eine klare, dunkelgelbe, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von 1,7 specifischem Gewicht, starkem, reizendem Geruch, und siedet bei 139°.

Zweifach-Chlorschwefel, SCl_2, wird am besten dargestellt, indem man Einfach-Chlorschwefel, der durch eine Kältemischung abgekühlt ist, mit Chlorgas sättigt und dann längere Zeit bei derselben Temperatur trockene Kohlensäure einleitet.*) Er bildet eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit von 1,62 specifischem Gewicht, welche beim Erwärmen Chlor entwickelt.

Vierfach-Chlorschwefel, SCl_4, wird erhalten, wenn man Einfach-Chlorschwefel bei — 22° mit Chlor sättigt. Das Chlor wird nur langsam absorbirt. Diese Verbindung stellt eine leicht bewegliche, gelbbraune Flüssigkeit dar, welche ausserhalb der Kältemischung unter Aufkochen sofort Chlor verliert.

*) Hübner u. Guerout. Zsch. Ch. 1870, 455.

Die beiden letzteren Verbindungen wurden erst viel später als Individuen nachgewiesen, da sie weitaus unbeständiger sind, als der Einfach-Chlorschwefel. Zweifach-Chlorschwefel lässt sich nicht mehr unverändert destilliren und wurde deshalb lange Zeit nur für Einfach-Chlorschwefel gehalten, welcher überschüssiges Chlor absorbirt habe.

Die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche über das Verhalten des Zweifach-Chlorschwefels sind folgende: SCl_2 destillirte ich bei einem wechselnden, jedoch im Durchschnitt ca. 75 mm betragenden Luftdruck; bis 22° ging ein Drittel der Substanz über, welches Destillat ich analysirte.

Angew. Substanz		0.3493 g
ergab	Ag Cl	0.8559 g
somit	Cl	60.64 %
Angew. Substanz		0.3493 g
ergab	$BaSO_4$	0.9757 g
somit	S	38.4 % S

Eine Fraktion von 22—30° unter den vorigen Bedingungen ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

Angew. Substanz		0.5518 g
ergab	Ag Cl	1.4901 g
somit	Cl	60.7 %
Angew. Substanz		0.5518 g
ergab	$BaSO_4$	1.3907 g
somit	S	34.6 % S

Der Zweifach-Chlorschwefel, welcher 68.95 % Cl und 31.06 % S verlangt, giebt also bei der Destillation, selbst unter sehr vermindertem Drucke Chlor ab, und

es resultirt ein Rückstand, welcher sich immer mehr der Zusammensetzung des Einfach-Chlorschwefels nähert.

Der Vierfach-Chlorschwefel wurde erst von Michaelis*) als ein chemisches Individuum nachgewiesen und zwar dadurch, dass er durch einfache Umsetzung mit SO_3 in Thionylchlorid und Pyroschwefelsäurechlorid $SCl_4 + 2\,SO_3 = SO\,Cl_2 + S_2\,O_5\,Cl_2$ umgewandelt wird. Durch Wasser werden die drei Verbindungen zersetzt, und zwar nimmt die Lebhaftigkeit der Zersetzung mit der Anhäufung der in der Verbindung enthaltenen Chloratome zu.

Einfach-Chlorschwefel erleidet durch Wasser folgende Zersetzung: Es entsteht hauptsächlich Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure und freier Schwefel neben wenig Schwefelwasserstoff, unterschwefliger Säure und Pentathionsäuren (infolge sekundärer Reaktionen) wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$S_2Cl_2 + 2\,H_2O = H_2S + 2\,HCl + SO_2.$$

Berücksichtigt man die Hauptprodukte, so dürfte die Zersetzung nach folgender Formel vor sich gehen:

$$2\,S_2Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + SO_2 + 3\,S.$$

Zweifach-Chlorschwefel wird durch Wasser in unterschweflige Säure und Salzsäure zersetzt:

$$2\,SCl_2 + 3\,H_2O = H_2S_2O_3 + 4\,HCl.$$

Die unterschweflige Säure zerfällt aber grösstentheils sogleich in schweflige Säure und freien Schwefel.

Auf Vierfach-Chlorschwefel wirkt Wasser lebhaft ein, indem Salzsäure und schweflige Säure entstehen:

$$SCl_4 + 2\,H_2O = SO_2 + 4\,HCl.$$

*) Ann. 170, 1.

Auch etwas freier Schwefel bildet sich. Die Menge des letzteren hängt von der Menge und Temperatur des Wassers ab: je heftiger die Zersetzung, desto mehr Schwefel scheidet sich ab.

Auf Kohlenwasserstoffverbindungen wirken die Chloride des Schwefels auch mehr oder weniger energisch ein. Einfach-Chlorschwefel lässt sich mit Schwefelkohlenstoff und Benzol mischen, während Aether und Alkohol ihn nur unter Zersetzung lösen. Mit letzterem entsteht Schwefligsäure-Aethyläther.

Bei Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf organische Substanzen entstehen entweder Chloride derselben, wie z. B. bei Benzoësäure (neben etwas $SOCl_2$), oder es findet direkte Addition von Chlor statt, wie bei Athylen und Amylen.*)

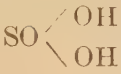
Analog wirkt Schwefeltetrachlorid auf organische Verbindungen unter Bildung von Chlorsubstitutionsprodukten (neben Thionylchlorid)**).

Auch auf wasserfreie Schwefelsäure wirkt das Tetrachlorid, wobei zum grossen Theil Thionylchlorid entsteht. Ueber die Reaktion von SCl_4 mit dem ersten Chlorid der Schwefelsäure SO_3HCl wird an späterer Stelle hingewiesen werden.

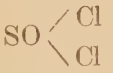
An die bisher erwähnten Verbindungen des Schwefels mit Chlor würden sich die sauerstoffhaltigen Schwefelverbindungen mit Chlor anreihen. Man kann dieselben in folgende vier Gruppen eintheilen:

*) Nach Guthrie: Chem. soc. J. 12, 109.
**) Carius.

1. Chloride der schwefligen Säure:

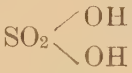


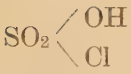
unbekannt



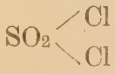
Thionylchlorid.

2. Chloride der Schwefelsäure:



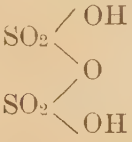


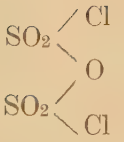
Sulfurylhydroxyl-chlorid.



Sulfuryl-chlorid.

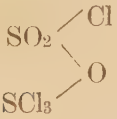
3. Chlorid der Dischwefelsäure:





Schwefelsäure-oxychlorid.

4. Schwefeloxytetrachlorid:



An diese Verbindungen würde sich das von Ogier*) dargestellte Schwefeloxychlorid S_2OCl_4 anreihen.

*) Compt. rend. 94.

Von den beiden möglichen Chloriden der schwefligen Säure ist nur das Thionylchlorid in freier Form bekannt, während man die Verbindung $SO\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$ nur in Form ihres Aethylderivates $SO\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix}$, dem Aethoxyl-Thionylchlorid*) darstellen konnte. Das Thionylchlorid kann man am bequemsten durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Phosphorpentachlorid erhalten:

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3.$$

Auch findet eine zweite Darstellungsweise, die auf der Einwirkung von Vierfach-Chlorschwefel auf Schwefelsäureanhydrid beruht, vielfach Anwendung; die Umsetzung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$SCl_4 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 + Cl_2.$$

Das Thionylchlorid bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkt 78°. Es vermag sowohl schweflige Säure, als auch Chlor zu absorbiren. An feuchter Luft oder schneller mit Wasser zersetzt es sich, indem sich schweflige Säure und Salzsäure bilden:

$$SOCl_2 + H_2\ddot{O} = SO_2 + 2HCl.$$

Mit warmem Wasser bildet sich nach Carius auch Schwefel und Schwefelsäure.

Die Chloride der Schwefelsäure sind beide bekannt. Das Sulfurylhydroxylchlorid (Schwefelsäurechlorhydrin, Chlorsulfonsäure) entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Salzsäure: $SO_3 + HCl = SO_2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$.

*) Michaelis und Wagner, Ber. 1874, 1073.

Nach Bekurts und Otto*) erhält man die Verbindung sehr bequem durch Einwirkung von Salzsäure auf die im Handel vorkommende krystallisirte rauchende Schwefelsäure und Destillation des gebildeten Produktes. Chlorsulfonsäure bildet eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit und siedet bei ca. 152°. Mit Wasser bildet sich Schwefelsäure und Salzsäure.

Das zweite Chlorid der Schwefelsäure, das Sulfurylchlorid, entsteht einfach und glatt aus dem vorher besprochenen Sulfurylhydroxylchlorid, indem man es 12 bis 14 Stunden lang auf 170—180° erhitzt:

$$2SO_2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$$

Auch die von Melsens angegebene Bildungsweise des Sulfurylchlorids durch Einleiten von Chlor und Schwefeldioxyd in Eisessig, oder nach H. Schulze**) zu Kampfer, ist eine bequeme Darstellungsweise.

SO_2Cl_2 bildet eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit und siedet nach verschiedenen Angaben bei 70—77°. Die Dampfdichte fand Regnault zu 4,665. Mit Wasser zersetzt sich das Chlorid zu Schwefelsäure und Salzsäure:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl.$$

Mit Phosphorchlorür entsteht Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid:

$$SO_2Cl_2 + PCl_3 = SOCl_2 + PCl_3O.$$

Das Chlorid der Dischwefelsäure lässt sich eben-

*) Graham-Otto, Lehrb. 5. Aufl. 1, 726.
**) J. pr. Chem. [2] 24.

falls nach mehreren Methoden darstellen durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäureanhydrid:

$$2SO_3 + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3$$

oder besser durch Einwirkung von PCl_5 auf Sulfurylhydroxylchlorid:

$$2SO_3HCl + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3 = 2HCl.$$

Es bildet, wie die vorhergenannten Verbindungen, eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 146°.

Mit Wasser zersetzt es sich, wie Sulfurylchlorid in Schwefelsäure und Salzsäure:

$$S_2O_5Cl_2 + 3H_2O = 2H_2SO_4 + 2HCl.$$

Das zuletzt genannte Schwefeloxytetrachlorid $S_2O_3Cl_4$ soll im zweiten Theil dieser Arbeit eingehender besprochen werden.

An diese Oxychloride reiht sich ein von Ogier*) dargestelltes an, S_2OCl_4, welches er durch Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Einfach-Chlorschwefel S_2Cl_2, mit Sulfurylchlorid SO_2Cl_2, auf 250° oder auch, jedoch schwieriger, durch Erhitzen von Zweifach-Chlorschwefel mit Thionylchlorid erhielt. Die Verbindung**) wurde erst unter vermindertem, dann unter gewöhnlichem Druck destillirt und ist nach Ogiers Angaben eine tiefroth gefärbte, bei 60° siedende, wie Chlorschwefel riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.656. Es zersetzt sich durch Wasser vollständig unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von schwefliger Säure, Schwefelsäure, Salzsäure

*) Compt. rend. 94. 446.

**) Graham-Otto, 5. Aufl. IV., 1474.

und Polythionsäuren. Bei 100° zerfällt es in Chlorschwefel, Chlor und schweflige Säure. Nach diesen Angaben jedoch bezweifelte Michaelis, dass dieser Körper eine einheitliche Verbindung sei. Ich erhielt von Letzterem die Anregung, behufs Entscheidung der Frage Untersuchungen anzustellen, welche auch die Ansicht Michaelis' bestätigten.

Im Folgenden will ich den Gang meiner Untersuchungen darlegen, indem ich auf diejenigen Ogier's hinweise.

Ogier erhielt seinen Körper, wie schon angegeben, nach der ersten Methode, indem er ein Gemenge gleicher Theile von Einfach-Chlorschwefel S_2Cl_2 und Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 in geschlossenen Röhren mehrere Stunden auf 250° erhitzte.

Die Flüssigkeit wurde rubinroth, und beim Oeffnen der Röhren entwich unter heftigem Drucke schweflige Säure. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde unter genügender Kühlung der Vorlage zuerst im Vakuum und darauf bei gewöhnlichem Drucke destillirt. Das Destillat soll bei 60° sieden. Die Bildungsgleichung ist nach Ogier (ältere Schreibweise) folgende:

$$2\,S_2Cl + 2\,SO_2Cl = 2\,S_2OCl_2 + SO_2 + S,$$

oder bei Annahme der neueren Atomgewichte:

$$2\,S_2Cl_2 + 2\,SO_2Cl_2 = 2\,S_2OCl_4 + SO_2 + S.$$

Die Analysen ergaben nachstehende Resultate:

Gefunden:	Berechnet:
Cl 64,1 %	63,9 %
S 28,7 „	28,8 „

Nach diesen Angaben stellte ich das Oxychlorid ebenfalls her, erhielt jedoch nur verhältnissmässig geringe Ausbeute.

Die Analysen des bei 60° sich bei der fraktionirten Destillation ergebenden Körpers lieferten folgendes Resultat:

I.

Angewandte Substanz = 0.1288 g ergaben 0,3341 g Ag Cl, woraus sich 64,1 % Cl berechnen.

Angewandte Substanz = 0,1650 g ergaben 0,3515 g Ba SO_4, woraus sich 29,2 % S berechnen.

II.

Angewandte Substanz = 0,0934 g ergaben 0,2410 g Ag Cl, woraus sich 63,8 % Cl. berechnen.

Angewandte Substanz = 0,1221 g ergaben 0,2613 g Ba SO_4, woraus sich 29,4 % S berechnen.

III.

Angewandte Substanz		0.4715 g
ergaben	Ba SO_4	1.0252 g
somit	S	29.9 %

Angewandte Substanz		0.5669 g
ergaben	Ba SO^4	1.2451 g
somit	S	30.1 %

IV.

Angewandte Substanz		0.4313 g
ergaben	Ag Cl	1.1072 g
somit	Cl	63.5 %

Angewandte Substanz		0.4532 g
ergaben	Ag Cl	1.1730 g
somit	Cl	64.0 %

Wie aus nachfolgenden Zahlen ersichtlich, stimmen die Resultate mit denen Ogiers nahe überein.

Berechnet:	Gefunden:				Ogier:
Cl = 63.9 %	64.1	63.8	63.5	64.0	64.1
S = 28.8 „	29.2	29.4	29.9	30.1	28.7

An die bereits an früherer Stelle betonten Eigenschaften dieses Oxychlorids schliessen sich noch folgende, welche Ogier in seiner Abhandlung ebenfalls anführte. Schwefeloxychlorid zersetzt sich in der Hitze, wie folgt:

$$4\,S_2\,OCl_4 = 2\,SO_2 + 10\,Cl + 3\,S_2\,Cl_2.$$

Durch Alkohol wird die Verbindung unter Bildung von Salzsäure, Chloräthyl, freiem Schwefel und Schwefligsäure-Aethyläther zerlegt.

Diese Zersetzungen des Körpers lassen es zweifelhaft erscheinen, ob derselbe eine einheitliche chemische Verbindung (S_2OCl_4) darstellt, vielmehr scheint derselbe danach ein Gemisch von Zweifach-Chlorschwefel, Thionylchlorid und Sulfurylchlorid zu sein.

Ich stellte den fraglichen Körper nochmals her, destillirte ihn und machte eine Chlor- und Schwefelanalyse. Die Ergebnisse waren gleich den bereits angegebenen. Lag nun eine chemische Verbindung vor, so musste die fraktionirte Destillation derselben ein Destillat ergeben, dessen Zusammensetzung derjenigen des verbleibenden Rückstandes gleich war.

Die Destillation wurde unter sehr vermindertem

Druck (50 mm) vorgenommen, wobei bis 30° ca. die Hälfte des Inhalts des Fraktionskolbens überging. Die Zersetzung wurde also möglichst hintangehalten (da der Körper nach Ogier erst bei 60° siedet). Untersucht wurden sowohl der Rückstand im Fraktionskolben, als auch das Destillat. Die Analyse des Rückstandes ergab, dass derselbe bedeutend chlorärmer war, als die ursprüngliche Flüssigkeit.

Analyse des Rückstandes.

Auf Cl angewandte Substanz

= 0,1454 g ergaben 0,2454 g Ag Cl,

woraus sich 41,1 % Cl berechnete.

Auf S angewandte Substanz

= 0,1094 g ergaben 0,2484 g $BaSO_4$,

woraus sich 30,7 % S berechnen.

Analyse des Destillates.

Auf Cl angewandte Substanz

= 0,1136 g ergaben 0,3005 g Ag Cl,

woraus sich 65,2 % Cl berechnen.

Auf S angewandte Substanz

= 0,0853 ergaben 0,1829 g $BaSO_4$,

woraus sich 29,4 % S berechnen.

Ein zweiter Versuch, wobei die Destillation unter dem Drucke von 75—80 mm vor sich ging und die Hälfte bis 25° überdestillirte, ergab folgende Zahlen:

Rückstand.

Angew. Substanz		0.3856 g
ergab	Ag Cl	0.8957 „
somit	Cl	57.5 %

Angew. Substanz		0.3856 g
ergab	$BaSO_4$	0.9276 „
somit	S	33.4 %

Destillat I.

Angew. Substanz		0.4611 g
ergab	Ag Cl	1.2281 „
somit	Cl	65.9 %
Angew. Substanz		0.4611 g
ergab	$BaSO_4$	1.0270 „
somit	S	30.6 %

II.

Angew. Substanz		0.4272 g
ergab	Ag Cl	1.1204 „
somit	Cl	64.8 %
Angew. Substanz		0.4272 g
ergab	$BaSO_4$	1.0400 „
woraus sich berechnet	S	33.5 %

Zusammenstellung.

	1. Destillat.	2. Rückstand.
Berechnete Formel	Gefunden	Gefunden
f. $S_2O\,Cl_4$	65.2	41.1
Cl = 63.9 %	29.4	30.7
S = 28.8 „		

Berechnete Formel	Destillat		Rückstand
f. $S_2O\,Cl_4$	65.9	64.86	57.5
Cl = 63.9 %	30.6	33.5	33.4
S = 28.8 „			

Die abweichende Zusammensetzung der Rückstände erklärt sich aus dem Umstande, dass bei der Destillation des Schwefeloxychlorids die Temperatur, sowie der Luftdruck durch das stossweise Entweichen der Destillationsprodukte schwankten.

Es ergiebt sich aus obigen Resultaten, dass das Destillat nahezu die Zusammensetzung des Chlorids von Ogier besitzt, während der Rückstand unter Entweichen von Chlor eine sehr wechselnde Zusammensetzung hat; es ist also das Chlorid Ogier's jedenfalls nicht unzersetzt destillirbar und verhält sich, wie schon gesagt, etwa wie ein Gemisch von Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und Zweifach-Chlorschwefel, welch letzterer ebenfalls bei der Destillation Chlor abgiebt ($2\,SCl_2 = S_2\,Cl_2 + Cl_2$).

Ich brachte daher das Schwefeloxychlorid Ogier's mit gepulvertem Schwefel in der Kälte zusammen, wobei vorhandener Zweifach-Chlorschwefel in hochsiedenden Einfach-Chlorschwefel übergehen musste, und so durch Destillation eine Trennung von den genannten Oxychloriden möglich wurde. Durch Zersetzung des Destillats mit Wasser und Bestimmung der Schwefelsäure konnte dann die Anwesenheit und Menge des Sulfurylchlorids bestimmt werden.

Bei Ausführung des Versuches wurde die Anfangs dunkelrothe Flüssigkeit durch die Einwirkung des Schwefels lichter, und bei der darauf folgenden Destillation ging eine kaum gefärbte Flüssigkeit bis 70^0 über, während im Destillationskolben Einfach-Chlorschwefel (Sdp. 139^0) zurückblieb. Die Analyse des Destillats gab Folgendes:

0.1466 g ergaben, mit Wasser zersetzt, 0.1888 g $BaSO_4$, woraus sich 17,68 % Schwefel berechnen. In 0.1466 g Substanz waren somit 0.0259 g Schwefel als Sulfurylverbindung vorhanden, was einen Gehalt von 74.6 % der Substanz an Sulfurylchlorid ergiebt. Der Rest bestand aus Thionylchlorid, dessen Anwesenheit auch die bei der Zersetzung mit Wasser entstehende schweflige Säure bewies. 100 Th. des Destillats enthielten also:

$$SO_2Cl_2 = 74{,}6\ \%$$
$$SOCl_2 = \underline{25{,}4\ \%}$$
$$100{,}0$$

oder im molekularen Verhältniss

$$\frac{25{,}4}{119} : \frac{74{,}6}{135} = 2{,}13 : 5{,}53$$
$$= 2 : 5.$$

Nach diesem Resultate würde die Verbindung in der That ein Gemisch von SCl_2, $SOCl_2$ und SO_2Cl_2 darstellen. Dass eine Formel S_2OCl_4 sich in solche Gemenge auflösen lässt, zeigen die folgenden Gleichungen:

$$S_2OCl_4 = SCl_2 + SOCl_2$$
$$2\ S_2OCl_4 = 3\ SCl_2 + SO_2Cl_2;$$

für die gefundenen Verhältnisse von $SOCl_2$ zu SO_2Cl_2 = 2 : 5 würde also folgendes Gemenge vorliegen:

$$2\ S_2OCl_4 = 2\ SCl_2 + 2\ SOCl_2$$
$$\underline{10\ S_2OCl_4 = 15\ SCl_2 + 5\ SO_2Cl_2}$$
$$12\ S_2OCl_4 = 17\ SCl_2 + 2\ SOCl_2 + 5\ SO_2Cl_2.$$

Endlich bestimmte ich die Dampfdichte des Körpers, deren Resultate ebenfalls das Vorhandensein eines Ge-

menges bestätigten. Die von Ogier angegebenen Zahlen mussten schon zur Annahme führen, dass der vorliegende Körper kein chemisches Individuum repräsentiren könne,*) da er nur nahezu die Hälfte der einer chemischen Verbindung S_2OCl_4 entsprechenden Zahl fand.

Die von Ogier angegebenen Zahlen sind folgende: Nach der Methode von V. Meyer bei 100° erhielt er: D = 3,98; 3,84; 3,75; (auf atmosphärische Luft bezogen); nach der Methode von Dumas bei 60° und einem Drucke von 100 mm: D = 3,9.

Ich bestimmte nach der Methode von V. Meyer die Dampfdichte bei Verwendung von Wasser als Heizflüssigkeit. Die Verdampfung ging jedoch sehr langsam vor sich, was auf eine Zersetzung des Körpers hindeutete. In der That hinterblieb ein Rückstand, der erst durch höheres Erhitzen in den dampfförmigen Zustand übergeführt werden konnte.

Um die Dampfdichtebestimmung rascher von Statten gehen zu lassen, und um einen Rückstand zu vermeiden, wandte ich als Heizflüssigkeit Anilin (184°) an, und, um die Selbstentzündung des zu untersuchenden Körpers zu vermeiden, liess ich dessen Verdampfung in einer (von Sauerstoff freien) Stickstoffatmosphäre vor sich gehen.

Die Resultate waren folgende:

Angewandte Substanz = 0,1096 g ergab bei 773 mm Barometerstand und einer Temperatur von 12° ein Volumen v = 21,4 ccm, woraus sich die Dampfdichte = 4,1 berechnet.

*) Im dampfförmigen Zustand.

Der Formel S_2OCl_4 = 222 käme die Dampfdichte 7,7 zu $\left(\frac{222}{28,8}\right)$, also nahezu das Doppelte der gefundenen, wie aus Folgendem zu ersehen ist:

$S_2 = 2,2000$
$O = 0,5528$
$Cl_4 = 4,8960$

$S_2OCl_4 = 7,65.$

Diese Resultate würden somit auch darthun, dass vorliegender Körper keine einheitliche Verbindung ist.

Nach Angaben Ogier's endlich sollte man denselben Körper auch erhalten können, indem man ein Gemenge von Thionylchlorid mit Zweifach-Chlorschwefel im zugeschmolzenen Rohre auf 250° erhitzt; doch soll diese Methode weniger ergiebig sein.

Meine in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben einen Körper, welcher jenem nach erster Methode erhaltenen ähnlich war, und welcher bei der Destillation zum grossen Theil bei einem Druck von 50 mm bei 15° überging. Die Analyse des Produktes ist folgende:

Angewandte Substanz = 0,1348 g ergab 0,3075 g Ag Cl, woraus sich 56,4 % Cl berechnet.

Angewandte Substanz = 0,1100 g ergab 0,2450 g $BaSO_4$, woraus sich 30,6 % S berechnet.

Das nach dieser Darstellung erhaltene Produkt zersetzte ich mit Wasser, um aus der Menge der gebildeten Schwefelsäure die Prozente an Sulfurylchlorid zu finden.

2,8452 g, mit Wasser zersetzt, ergaben 0,9250 g $BaSO_4$, sonach 0,1270 g Schwefel, woraus sich 18,9 % Sulfurylchlorid berechnen.

Da sich nun die Formel S_2OCl_4 zerlegt nach der Gleichung: $2\,S_2OCl_4 = 3\,SCl_2 + SO_2Cl_2$, so berechnen sich aus den eben gefundenen 18,9 % des Gemenges an Sulfurylchlorid 62,2 % an $SCl_2 + SO_2Cl_2$ nach folgender Proportion:

$$135 \;(SO_2Cl_2) : 444 \;(SO_2Cl_2 + 3\,SCl_2) = 18{,}9 : x;\; x = 62{,}2.$$

Die an 100 fehlenden 37,8 % würden dann gebildet sein durch ein Gemenge von Thionylchlorid und Zweifach-Chlorschwefel, da sich die Formel S_2OCl_4 auch zerlegt nach: $S_2OCl_4 = SCl_2 + SOCl_2$. Daraus lässt sich wiederum der Gehalt dieser 37,8 % an Thionylchlorid berechnen nach folgender Proportion:

$$222 \;(SOCl_2 + SCl_2) : 119 \;(SOCl_2) = 37{,}8 : x;\; x = 20{,}2.$$

Es ist somit in dem Gemenge enthalten:

18,9	SO_2Cl_2
20,2	$SOCl_2$
60,9	SCl_2
100,0	

Die Resultate angeführter Untersuchungen lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen:

1. Das Schwefeloxychlorid Ogier's besteht aus einem Gemenge von Zweifach-Chlorschwefel, Sulfurylchlorid und Thionylchlorid.

2. Bei dem nach erster Methode dargestellten Oxychlorid überwiegt die Menge des Sulfurylchlorids diejenige des Thionylchlorids.

3. Bei dem nach zweiter Methode dargestellten Oxychlorid ist die Menge des Sulfurylchlorids nahezu der Menge des Thionylchlorids gleich. —

Einwirkung von Schwefeloxytetrachlorid auf Benzol und Homologe.

In der Einleitung vorliegender Arbeit erwähnte ich in kurzen Worten die Oxychloride des Schwefels, indem ich auf deren grosse Reaktionsfähigkeit hinwies. Es sei mir gestattet, zum Verständniss der folgenden Versuche, auf die bis jetzt bekannten Arbeiten in dieser Richtung kurz einzugehen, insbesondere auf die Einwirkung dieser Oxychloride auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

Von den beiden möglichen Chloriden der schwefligen Säure ist nur das Thionylchlorid bekannt, welches von Persoz und Bloch*) zuerst dargestellt wurde. Seine Einwirkung auf organische Substanzen wurde besonders in letzter Zeit zum Mittelpunkte eingehender Untersuchungen gemacht, von welchen ich nur diejenigen über Einwirkung auf Benzol und Toluol, als zur Einleitung vorliegender Arbeit gehörig, erwähnen möchte.

C. E. Colby und C. S. Mc. Loughlin**) berichten gelegentlich der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Benzol, auch über diejenige von Thionylchlorid auf letzteres, welche beiden Körper in Gegenwart

*) Compt. rend. 28. 86.
**) Ber. 20. 195.

von Aluminiumchlorid folgendermassen mit einander reagiren:

$$2\,C_6H_6 + SOCl_2 = (C_6H_5)_2SO + 2\,HCl.$$

Die Reaktion ist analog derjenigen des Phosgens auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Die entsprechende Verbindung aus Toluol stellte Parker*) zuerst dar. Die Reaktion findet nach folgender Gleichung statt:

$$2\,C_6H_5.CH_3 + SOCl_2 = (C_6H_4CH_3)_2SO_2 + 2\,HCl.$$

Zu einem Gemenge von 50 g Toluol und 16 g Thionylchlorid, in einem Kolben mit Rückflusskühler, auf dem Wasserbade, wurde in kleinen Mengen 31 g Chloraluminium hinzugesetzt. Die Reaktion tritt sofort ein unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure. Man erhitzt noch längere Zeit und giesst nach dem Erkalten in Wasser. Das sich ausscheidende Oel wird abgehoben, mit Na OH gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und filtrirt. Der Ueberschuss an Toluol wird durch Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt. Der Rückstand wird umkrystallisirt, und man erhält reines Di-Tolylsulfoxyd.

Thionylchlorid wirkt auf organische Säuren, den Chloriden des Phosphors analog ein, d. h., es bildet Säurechloride.

Von den beiden möglichen Chloriden der Schwefelsäure sind beide bekannt:

Das Sulfurylhydroxylchlorid SO_2HCl und das Sulfurylchlorid SO_2Cl_2.

*) Ber. 23. 1844.

Das Sulfurylhydroxylchlorid (Chlorsulfonsäure, Schwefelsäurechlorhydrin) wurde zuerst von Williamson*) und Baumstark**) erhalten und genauer untersucht. Seine Wirkungsweise ist derjenigen des Schwefelsäureanhydrids ähnlich, jedoch gemässigter. Mit Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe bildet es als Hauptprodukt Sulfonsäuren.

$$C_{10}H_8 + SO_3HCl = C_{10}H_7(SO_3H) + HCl.$$

Daneben entstehen auch häufig Sulfonsäure-Chloride und etwas Sulfone, infolge einer sekundären Wirkung des SO_3HCl auf die Sulfonsäuren.

Das zweite Chlorid der Schwefelsäure, das Sulfurylchlorid, wurde zuerst von Regnault***) beobachtet und hauptsächlich von Williamson, Carius, Michaelis, Melsens untersucht. SO_2Cl_2 wirkt auf Kohlenwasserstoffe vorzüglich chlorirend ein. Es erzeugt mit Benzol oder Phenol Chlorbenzole resp. Chlorphenole.

An die Chloride der schwefligen- und Schwefelsäure reiht sich noch das Chlorid der Dischwefelsäure $S_2O_5Cl_2$ an, dessen Verhalten auf Kohlenwasserstoffe noch nicht näher untersucht wurde.

Das fünfte und letzte der bisher bekannten Oxychloride des Schwefels ist das Schwefeloxytetrachlorid $S_2O_3Cl_4$. Es wurde bereits von Millon†) erhalten, welcher es durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf

*) Lond. Roy. Soc. Proc. 7. 11; Ann. 92, 242.
**) Ann. 140.
***) Ann. chym. phys. 69.
†) Ann. chym. phys. 29 [3]

mit Chlor gesättigten Chlorschwefel darstellte. Carius*) bestätigte diese Angaben. Genauer untersucht wurde es erst von Michaelis**). Im Anschluss an letztere Arbeit erhielt ich von Prof. Michaelis die Anregung, die Einwirkung des Schwefeloxytetrachlorids auf einige Verbindungen der aromatischen Reihe zu untersuchen und theile in Nachfolgendem zuerst dessen Darstellung und seine bisher bekannt gewordenen Eigenschaften mit.

Das Schwefeloxytetrachlorid wurde von Michaelis synthetisch aus Vierfach-Chlorschwefel und Sulfurylhydroxylchlorid erhalten nach folgender Gleichung:

$$SCl_4 + SO_2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = SO_2\begin{matrix}OSCl_2\\Cl\end{matrix} + HCl.$$

Man verfährt am besten folgendermassen: In einen dickwandigen Erlenmeyer-Kolben bringt man 1 Mol. (135 Th.) Einfach-Chlorschwefel mit 2 Mol. (233 Th.) Chlorsulfonsäure.***) kühlt durch Schnee und Kochsalz auf ca. — 20° ab und leitet nun anhaltend einen Strom trockenen Chlorgases durch eine möglichst weite Glasröhre ein. Nach einiger Zeit wird die Masse lichter gefärbt und fest. Man zerstösst dieselbe und leitet nach Entfernung der Kühlung weiter Chlor ein, bis das Produkt fast weiss erscheint. Nach beendeter Einwirkung verdrängt man das überschüssige Chlor durch Einleiten von trocke-

*) Ann. 106. 295.

**) Ann. 179. 1.

***) Nach der Methode von Otto und Bekurts am besten [illegible] Produktes.

ner Kohlensäure und bewahrt das erhaltene Produkt, vor Feuchtigkeit geschützt, im Kühlen auf.

Mit Wasser zersetzt sich das Schwefeloxychlorid lebhaft, unter Abscheidung von Schwefel, Bildung von schwefliger Säure, Schwefelsäure und Chlor.

Nach längerem Aufbewahren, selbst in geschlossenen Gefässen, zersetzt es sich von selbst:

$$S_2O_3Cl_4 = SOCl_2 + SO_2Cl_2.$$

Auf Alkohol wirkt das Tetrachlorid ebenfalls sehr heftig ein, unter Bildung von Chloräthyl und schwefliger Säure.

Auf Schwefelkohlenstoff wirkt das Schwefeloxytetrachlorid äusserst heftig ein, so dass man ersteren nur allmählich zufliessen lassen darf. Es entwickelt sich sofort Phosgen, schweflige Säure und Kohlenoxyd, durch welche Reaktion es sich von allen übrigen Oxychloriden des Schwefels unterscheidet. Tetrachlorkohlenstoff ist gegen Schwefeloxytetrachlorid indifferent.

Seiner Constitutionsformel $SO_2Cl - O - SCl_3$ zufolge, welche aus der Bildungsweise und seinem Verhalten hervorgeht, schien es nun wahrscheinlich, dass das Oxychlorid, ähnlich dem Sulfurylchlorid resp. Schwefeltetrachlorid, hauptsächlich energisch chlorirend auf Verbindungen der aromatischen Reihe einwirken müsse, welche Voraussetzung auch die von mir ausgeführten Untersuchungen bestätigten. —

Einwirkung von Schwefeloxytetrachlorid auf Benzol.

Schwefeloxytetrachlorid wirkt auf Benzol sehr heftig ein; ich liess letzteres tropfenweise unter Kühlung zu jenem hinzufliessen. Es entwichen Mengen von Salzsäuregas, indem die Masse schwarz wurde. Bei Hinzugabe von Wasser oder durch die Feuchtigkeit der Luft resultirt ein lichtgelber, amorpher Körper, aus welchem es schwer war, ein krystallisirtes Product zu erhalten. Aus der Lösung in Anilin liess sich wohl ein krystallisirter Körper erhalten, doch schlug ich einen anderen Weg ein, um die bei der Zersetzung mit Wasser störenden Nebenproducte zu vermeiden. Um die Einwirkung des Chlorids auf Benzol zu mildern, brachte ich letzteres mit dem, gegen $S_2O_3Cl_4$ indifferenten, Tetrachlorkohlenstoff gemischt, in Anwendung.

Auf 30 g des Schwefeloxytetrachlorids liess ich tropfenweise dieses Gemenge einwirken. Bei Hinzugabe von ca. 6 g Benzol war die Reaktion nahezu beendet. Der so erhaltene schwarze Brei wurde schnell mit Aether versetzt, um die darin löslichen Bestandtheile zu isoliren, es hinterblieb dann eine weisse krystallinische Masse (nahezu 7 g), aus welcher sich durch Umkrystallisiren

aus Benzol und Alkohol schöne, weisse, nadelförmige Krystalle erhalten liessen, die sich ihrem Schmelzpunkt (226°) und der Analyse nach als Hexachlorbenzol ergaben.

Die Analyse hatte folgendes Resultat:

1. Analyse auf Cl mit CaO gab bei 0,1591 g angewandter Substanz 0,4827 g AgCl, woraus sich 75,00 % Cl ergiebt.

Für C_6Cl_6 (Hexachlorbenzol) berechnet 74.74 % Cl.

2. bei 0,1588 g angewandter Substanz gab 0,4821 g AgCl, woraus sich 74,92 % Cl ergiebt.

Die in Aether gelöste Flüssigkeit bestand zum grössten Theil aus Schwefelsäure neben Einfach-Chlorschwefel.

Um festzustellen, welche gasförmige Produkte sich bildeten, verfuhr ich folgendermassen: Ich liess das Gemenge von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff aus einem Scheidetrichter zu dem in einem Fraktionskolben sich befindenden Schwefeloxytetrachlorid langsam zufliessen. Die sich hierbei entwickelnden gasförmigen Produkte gingen nach Passirung eines Kühlers in eine Vorlage, auf welche zwei Absorptionsapparate folgten, in deren ersterem Wasser, in letzterem Kalilauge enthalten war. Nach erfolgter Einwirkung konnte das reichlich entwickelte Chlorwasserstoffsäuregas in der ersten Absorptionsflasche nachgewiesen werden. Schweflige Säure war im Kaliapparat nicht zu konstatiren.

Der im Fraktionskolben befindliche Körper wurde nun, wie bereits beschrieben, mit Aether versetzt und

das so erhaltene Perchlorbenzol (Smp. 226°, nach anderen Angaben 220—227°) aus Benzol und Alkohol umkrystallisirt.

Der Vorgang bei der Einwirkung des Schwefeloxytetrachlorids auf Benzol würde sich, wie folgt, in eine Gleichung zusammenfassen lassen:

$$3\,S_2O_3Cl_4 + C_6H_6 = C_6Cl_6 + 2\,H_2SO_4 + 2\,HCl + S_2Cl_2 + SOCl_2 + S.$$

Die Reaktion verläuft bei der Heftigkeit der Einwirkung beider Körper jedoch nicht immer im Sinne obenstehender Gleichung, indem bei einem Ueberschusse von Benzol die Mengenverhältnisse der Endprodukte variiren, die Ausbeute an Hexachlorbenzol geringer ist, und nebenbei in sehr geringer Menge ein chlorärmeres Benzolsubstitutionsprodukt entsteht. Dieses lässt sich aus der mit Wasser (statt Aether) versetzten schwarzen Masse durch Neutralisiren der sauren Lösung mit Kalilauge und Destillation mit Wasserdämpfen in kleinen farblosen Nädelchen erhalten. Die quantitative Analyse konnte aus Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden.

Einwirkung von Schwefeloxytetrachlorid auf Toluol.

Die gebräuchlichste Methode, um gechlorte aromatische Kohlenwasserstoffe zu erzeugen, besteht in der direkten Einwirkung von Chlor auf die letzteren, und zwar entstehen so entweder Additions- oder Substitutionsprodukte.

Aus Benzol erhält man der Reihe nach alle gechlorten Verbindungen bis Perchlorbenzol, welches unter Vermittelung von $MoCl_5$ oder JCl_3 bei höherer Temperatur entsteht. Bei Toluol tritt das Halogen in der Kälte bei Ausschluss directen Sonnenlichtes oder bei Jodgegenwart nur in den Benzolkern; beim Einleiten des Halogens in die Dämpfe des siedenden Kohlenwasserstoffs hingegen, oder bei directem Sonnenlichte ohne Jodzusatz wird fast ausschliesslich die Seitenkette substituirt.

Die einzige Ausnahme bildet das Schlussglied dieser Reihe.

Beilstein und Kubalow erhielten alle Chlorderivate, ausser Perchlortoluol. Beim Versuche, es darzustellen, entsteht, unter Abspaltung der Seitenkette, Perchlorbenzol.

Als Ausgangspunkt zur Darstellung des Perchlor-

toluols wählten sie das Trichlortoluol-Trichlorid (3—3) und behandelten dasselbe mit $SbCl_5$, doch ohne Resultat. Ebenso versuchten sie es mit Pentachlortoluol-Chlorid (5—1) unter Zusatz von $SbCl_5$. Die Versuche wurden in mannigfacher Weise abgeändert, führten jedoch immer zu Hexachlorbenzol.*)

Auch meine in dieser Richtung durch Einwirkung von Schwefeloxytetrachlorid auf Toluol gemachten Versuche ergaben kein Perchlortoluol.

Die Heftigkeit der Einwirkung von $S_2O_3Cl_4$ auf Homologe des Benzols mildert sich mit der Anzahl der durch CH_3 in letzterem ersetzten Wasserstoffatome.

Die Reaktion beim Zusammenbringen von Schwefeloxytetrachlorid mit Toluol ging jener auf Benzol analog vor sich. Es entwichen Mengen von Chlorwasserstoff unter Schwarzwerden der Reaktionsmasse. Diese versetzte ich mit Aether, wobei sich ein weisser Körper abschied, welchen ich von der Mutterlauge durch Absaugen und Waschen mit Aether trennte. Er löst sich leicht in heissem Benzol, aus welchem durch Zugabe von Alkohol sich farblose, lange Nadeln bildeten: Smp. 225°.

Der Habitus dieses Körpers glich vollständig demjenigen des Perchlorbenzols. Bei der Chlorbestimmung mit CaO ergab 0,1318 g Substanz 0,3966 g AgCl, woraus sich 74,4% Cl berechnen, also auf C_6Cl_6 stimmende Zahlen.

Es war noch die Möglichkeit vorhanden, dass dieser Körper ein Heptachlortoluol darstellte, was sich

*) Ann. 150.

durch die Analyse nicht entscheiden lässt, da sich die Prozentzahl von Chlor im Perchlorbenzol von derjenigen des Heptachlortoluols kaum unterscheidet.

	C_6Cl_6	C_7HCl_7	C_7Cl_8
C	25,3 %	25,2 %	—
Cl	74,7 „	74,5 „	77,2 %
H	—	0,3 „	—

Von den möglichen Heptachlortoluolen sind bisher 2 Isomere bekannt geworden, von denen das eine $C_6Cl_5CHCl_2$ bei 109°, das andere $C_6HCl_4CCl_3$ bei 104° schmilzt. Diese niedrigen Schmelzpunkte lassen es unwahrscheinlich erscheinen, dass der von mir erhaltene Körper vom F 225° ein weiteres isomeres Heptachlortoluol darstellt, vielmehr verhält er sich dem aus Benzol erhaltenen Körper vollkommen gleich. Man muss somit annehmen, dass sich die Bildung von Perchlorbenzol aus Toluol unter Abspaltung der Seitenkette vollzogen hat.

Durch das beschriebene Verfahren ist es also möglich ohne Anwendung von Chlorüberträgern direct hochchlorirte Benzolkohlenwasserstoffe zu erhalten. Bei den höheren Homologen des Benzols ist es freilich in Folge der Bildung von harzigen Substanzen schwierig, in glatter Reaktion zu gechlorten Derivaten zu gelangen.

Versuche, andere aromatische Körper, wie Phenole, Diphenyl, Dibenzyl und kondensirte Benzolkerne, mittels Schwefeloxytetrochlorid zu chloriren, gaben bisher noch keine fassbaren Resultate.